

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-229935

(43)Date of publication of application : 24.08.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
B28B 1/30
B28B 3/02
B28B 11/10
C04B 35/48
H01M 8/12

(21)Application number : 2000-398700

(71)Applicant : CORNING INC

(22)Date of filing : 27.12.2000

(72)Inventor : HELFINSTINE JOHN D
KETCHAM THOMAS D
MAHER ERIC J
DELL JOSEPH ST JULIEN

(30)Priority

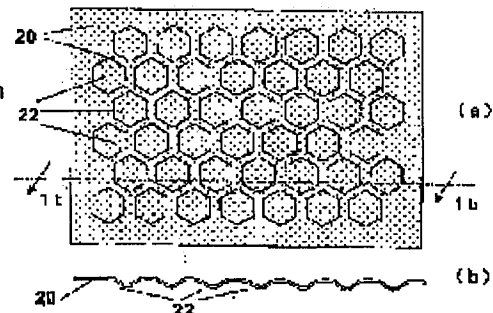
Priority number : 1999 173133 Priority date : 27.12.1999 Priority country : US

(54) SOLID OXIDE ELECTROLYTE FUEL CELL MODULE AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell electrolyte sheet with a surface uneven pattern having an allowable distortion of 0.5% or higher in whatever direction of sheet surface.

SOLUTION: An unfired flexible ceramic sheet containing a ceramic powder and a thermoplastic organic binder is formed, and at least a portion of the unfired ceramic sheet is heated to soften the binder to form a thermally softened sheet. The softened sheet is reformed to form a pleated sheet, having a sheet uneven array forming multidirectional surface pleats on at least a portion of the sheet. The pleated sheet is fired to remove the binder and sinter the ceramic powder to form a flexible ceramic sheet with the multidirectional surface pleats.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A flexible ceramic sheet, wherein a sheet surface is provided with an uneven pattern which has 0.5% or more of distortion tolerance about any directions of a sheet surface.

[Claim 2]The flexible ceramic sheet according to claim 1 having at least 1% of distortion tolerance about all the directions of said sheet surface.

[Claim 3]In a flexible ceramic sheet which equipped at least 1 surface portion with a concavo-convex array, (a) said unevenness -- from said surface portion -- all -- linear -- a position which removes a ridge or a straight line, [occupy and] and (b) -- said flexible ceramic sheet having pack density with said sufficient array to give at least about 1% of theoretical distortion tolerance to said surface portion.

[Claim 4]The flexible ceramic sheet according to claim 3 in which said surface unevenness is characterized by giving a curvature radius of not less than 2 mm to the surface of said sheet.

[Claim 5]The flexible ceramic sheet according to claim 3 in which said surface unevenness is characterized by having a height of 2 mm or less.

[Claim 6]The flexible ceramic sheet according to claim 5 in which said surface unevenness is characterized by a hexagon or circular or having the shape of the Penrose tile.

[Claim 7]The flexible ceramic sheet according to claim 1 in which the main ingredients are characterized by having the presentation which consists of zirconia.

[Claim 8]In a manufacturing method of a flexible ceramic sheet which has distortion admissibility, a flexible ceramic sheet which is not calcinated [containing the end of ceramic powder and a thermoplastic organic binder] is formed, Provide a sheet which heated these at least some uncalcinated ceramic sheets, was made to soften said binder, and was softened with heat, and a this softened sheet is remolded, Provide a ribbed-neck sheet which has a concavo-convex array of this sheet which forms a multiple-directions surface rib upwards in part at least, and this ribbed-neck sheet is calcinated, Said method including each process of removing said binder, and making said end of ceramic powder sintering, and obtaining a flexible ceramic sheet provided with a multiple-directions surface rib.

[Claim 9]A solid oxide type fuel cell module comprising:

(a) A flexible ceramic electrolyte sheet provided with a surface unevenness pattern which has 0.5% or more of distortion tolerance about any directions of a sheet surface.

(b) A cathode layer arranged in one field of this electrolyte sheet, and an anode layer arranged in a field of another side of the (c) aforementioned electrolyte sheet.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the electrolyte/electrode assembly for the flexible ceramic sheet as a solid electrolyte, and a device like a fuel cell especially about the field of electrochemistry.

[0002]

[Description of the Prior Art]The tough and thin flexible ceramic sheets and tapes which have various presentations, and those preparation methods are indicated by U.S. Pat. No. 5,089,455. As taught to U.S. Pat. No. 5,273,837 these sheets, Since it has the flexibility of a ceramic sheet, and high toughness in a part and the anti-sex outstanding to thermal shock fracture is shown, it can use for constituting the solid electrolyte for a fuel cell, and other parts. Building a thin ceramic sheet into the corrugated panel structure for fluid heating which contains the thin conductive metal layer as an electric heating element in U.S. Pat. No. 5,519,191 is indicated.

[0003]The composition of the curved electrode and electrolyte which reduce the heat stress generated working [usual / of a fuel cell] is indicated by PCT patent application public presentation the WO99 / No. 44254.

Controlling such heat stress using the flat electrode/electrolyte of a ribbed neck, It is proposed by the "solid electrolyte thin film for easing heat stress" by Tomida etc. (the 93 to 4th volumes of the conference note of 3rd international symposium JUMU about a solid oxide fuel cell, 74-81 pages, an electrochemistry association, 1993).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]It has been proposed in order to use for various fuel cell structures including the composition which supports a positive electrode layer and catholyte, and by which a planate electrolyte sheet is substantially characterized as a lamination type fuel cell structure. In one of such the laminated structures, each flat electrode / electrolyte subunit are joined, And edge is supported according to the set frame structure, and the frame and subunit of these large number are laminated, and it is electrically connected in parallel or in series, and the current output or voltage output of a fuel cell demanded for a specific use is provided.

[0005]In the fuel cell structure where such a manifold was formed, though perfect thermal expansion matching to the manifold supporting structure of an electrolyte/electrode sheet is taken, thermal excursion stress is unavoidable. This is because manifold structure generally has calorific capacity higher than a sheet, and is much slower than an electrolyte/electrode sheet, so an electrolyte/electrode sheet receives severe stress in multiple directions simultaneously in spite of taking a certain amount of thermal expansion matching. [of a rise and descent of temperature]

[0006]Though regrettable, the material and structure for the fuel cell electrolyte of thin ceramics are not provided with the heat resistance of a level required to guarantee the operation which has the reliability of a fuel cell in the structure of lamination or others while an inescapable temperature cycle is maintained in the usual operation. The conventional electrolyte in particular is not provided with the high distortion tolerance and the anti-sex of multiple directions required since it is not damaged when a big pressure required to guarantee the prolonged reliability **** operation in a fuel cell is added.

[0007]

[Means for Solving the Problem]This invention relates to providing a ceramic electrolyte layer provided with high distortion tolerance, and the above-mentioned electrolyte is formed with a tough thin ceramic sheet provided with a two-dimensional surface unevenness pattern. For example, a flexible ceramic sheet provided with a surface unevenness pattern with more preferred having 0.5% or more of distortion tolerance about any directions of a sheet surface, and having at least 1% of distortion tolerance about any directions of a sheet surface can be

easily created by a following method.

[0008]A useful uneven pattern gives very high multiaxial distortion tolerance to the above-mentioned sheet, without causing stress concentration to which intensity of a sheet is reduced. A suitable example of an uneven pattern is continuous, an overlapping crevice, or heights of others which are provided with heights or unevenness which has a section of a multiple-directions rib or a waveform, circular, a polygon, or others, are not provided with a sharp sheet bend, and do not change plane shape of a sheet. A one-dimensional pattern like a unidirectional rib which has only the distortion tolerance of one axis is not helpful.

[0009]It is a desirable uneven pattern not only permits a big distortion within a field, but permits big elastic deformation of a direction vertical to a field of a sheet. This desirable pattern also bears a big temperature gradient and big thermal expansion difference which are received from other fuel cell part articles put together, without being accompanied by a crack of an electrolyte and loss of generating active current.

[0010]Furthermore, this invention includes a preparation method of a ceramic sheet which has the thin distortion admissibility for manufacture of an electrolyte and an electrolyte / electrode. If this method is outlined, a non-baking sheet layer which has thin cohesiveness will be formed on a suitable temporary base material. Unevenness patternized by this sheet in the state of un-calcinating is formed, it is made to join by calcinating a sheet on which this uneven pattern was subsequently stamped, and each process of removing a binder and a base material [-like at the time of top Norikazu] is included. A method of using for stamping a desired uneven pattern on a non-baking sheet includes vacuum forming, press forming, roll press shaping, crimp attachment, or other usual surface molding methods.

[0011]Thus, although an electrolyte sheet which has the created distortion admissibility is employable as various fuel cells with which structures differ, in plane area layer type fuel cell structure, it is especially worthy. This is because an electrolyte sheet which has the distortion admissibility by this invention shows an anti-sex much higher than the conventional ribbed-neck electrolyte sheet or other electrolyte sheets to a mechanical damage under temperature cycle conditions in edge support type electrolyte structure especially.

[0012]
[Embodiment of the Invention]In all the solid oxide fuel cells, in order that maintaining the good electric interengagement between an internal connection part and an electrode may obtain good performance, it is required. In a lamination flat-surface type fuel cell, the problem of contact arises in the flat-surface type fuel cell which has comparatively ***** electrolyte / electrode / aggregate structure especially in many cases as a result which the temperature gradient along the gas stream moving direction inside the device leading to the differential heat stress which makes structure distorted and is twisted generates.

[0013]One advantage of using the electrolyte/electrode sheet which has flexibility with the structure supported by the frame is having the capability forming the edge of a sheet, and improving an edge sealed part, and reducing the loss by a contact problem. When the electrolyte/electrode sheet which prepared effective big multiple-directions distortion tolerance for it being convenient are used, The danger of producing the loss of the electric interengagement in a mechanical damage and/or an edge sealed part is not only reduced, but the elasticity of the sheet of a direction vertical to a sheet plane is improved, and it reduces remarkably a possibility that the fracture of the sheet by bending of a structure and/or an electric interengagement loss will arise.

[0014]The pattern in which a rib is prolonged in the specific sheet unevenness or multiple directions used for giving effective high multiple-directions distortion tolerance to a sheet is chosen according to the specific demand in the environment where it is going to operate fuel cell elements. The pattern in which the most uniform largest and effective distortion tolerance is shown to multiple directions among many patterns is the combination of a hexagon and the Penrose tile (so to speak repeating structure), T type, a twill pattern, a bow tie form, a waveform quadrangle, herringbone and a quadrangle, and an octagon, etc.

[0015]The pattern which is not helpful for building desired multiple-directions distortion tolerance is a pattern which the straight way or field which consists of the ridge or the completely even seat part of a straight rib formed the line which is not interrupted, and has been prolonged from one E@JJI of the sheet to the edge of another side. The ridge or the straight line in a sheet surface which has not been interrupted forms the very low axis of distortion tolerance to a sheet surface, big stress occurs in accordance with the above-mentioned axis while in use, and the danger that a sheet or a contact portion will be destroyed finally increases. If the pattern of this form is not suitably shifted in order to prevent a straight ridge or line from being formed, it contains many regular uneven patterns in which the pattern and the triangle, square, and rectangle of the parallel rib were repeated.

[0016]The pattern in which a rib is prolonged in the multiple directions which are not helpful is shown in drawing 4 (a) - drawing 4 (c) providing the electrolyte sheet which has the distortion tolerance by this invention. The line

in these figures expresses the boundary of the crevice of a sheet or heights which has the shape surrounded by these lines. All the features of such block construction are that the straight line is continued and prolonged for the overall width or the overall length of a sheet. Therefore, even if the pattern of the rib shown in ** has the prolonged character in multiple directions, it does not carry out the operation which receives a sheet and raises the distortion tolerance of a direction parallel to a spiral.

[0017]On the other hand, drawing 5 (a) - drawing 5 (g) show the pattern in which the rib which is distorted to any directions of a sheet surface, and raises tolerance is prolonged in multiple directions. The feature of an uneven pattern expressed by these diagrams is that there is no linear line continued and prolonged for the overall length or overall width of a sheet. Although the rib of the concentric circle is suitable about the circular or circularly near electrolyte sheet, it is not helpful to the sheet of a rectangle and a square. The radiate rib which has a linear shape ridge which extends from one edge of the sheet of a square or a rectangle to the edge of an opposite hand is not helpful, either. What is necessary is just to have a line of the curved ridge which extends from one edge of the sheet of a square or a rectangle to nearby edge, even if it is a rib of a concentric circle. Of course, if there is no linear ridge, an aperiodic pattern can also be used thoroughly.

[0018]If the height of the pattern of the selected unevenness is increased, the effective distortion tolerance theoretically obtained with a sheet can be raised, but it must avoid for many following reasons that unevenness becomes deep and a sheet surface changes too much or rapidly. The direction of a shallow rib adapts itself to a conventional electrode formation method like screen-stencil, and keeps the surface smoothness of the shape of an electrode/electrolyte at the 1st further, and the composition of electric contact and a fuel cell element like a collector combined is simplified. Deeper unevenness makes it produce the rapid sheet bend which acts as stress raisers, when a sheet is extended to the 2nd. Therefore, increase of the theoretical stress by deep unevenness becomes a thing of the more than offset by reduction of the sheet fracture strength generated on a sheet, when high stress is received.

[0019]Stamping the uneven pattern chosen as the thin ceramic sheet can be attained by the way many differ. For example, a ceramic sheet material thin enough can be remolded by plastic deformation hot [lower than those melting temperature].

[0020]However, the pattern formation of a more effective and economical sheet can be attained by the method of this invention which remolds a raw uncalcinated sheet by a room temperature or temperature near it, before calcinating to a perfect ceramic film. It is known that a binder compound useful for tape flow casting of powder ceramics provides sufficient plasticity which enables the easy stamp in many room temperatures of a useful uneven pattern, and elongation. Instead of this, the uncalcinated ceramic sheet formed by distribution or suspension of tape flow casting powder with the thin thermoplastic base film, Useful versatility can carry out die pressing to forming a pattern on the surface of a plastic, it can process by either the molding method or a vacuum forming method, and a base film provides the required additional base material for an uncalcinated ceramic sheet through a remolding process.

[0021]The example explained below indicates an example of the employable low-temperature remolding method.

[0022]Example: Create a sheet as follows from the manufacture zirconia powder of the ceramic sheet which has distortion admissibility in the ceramic powder end of un-calcinating [which was combined by polymer]. A ceramic slip is prepared by mixing the zirconia powder (TZ-3Y powder by Japan and Toso) first stable by yttria with the mixture of ethanol, butanol, propylene glycol, and water. Zirconia powder without a 100-g impurity 36.4 g of ethanol, It adds to the mixed liquor of 8.8 g of 1-butanol, 2 g of propylene glycol, 2.5 g of distilled water, and a 1-g fluid dispersing agent (Emphos PS-21A dispersing agent made from Witco Chemical Company) prepared beforehand. The obtained dispersion liquid are moved to a kneading bottle, and it applies to a vibration mill by using a zirconia ball as a kneading medium for 72 hours.

[0023]A coarse zirconia particle is removed from suspension, the particle-size-distribution range within a final ceramic slip is narrowed, and the kneaded suspension is processed through a double precipitation process. In this processing, it is made to precipitate first for 72 hours, and then a decantation separates a fluid from settlings. Next, the acquired slip is settled for further 24 hours, and a fluid is separated from settlings.

[0024]Thus, alcohol and the acetic acid mixed liquor which consists the provided slip of 50% of the weight of glacial acetic acid and 50% of the weight of isopropyl alcohol are made to add and condense. This mixed liquor shakes the slip which was made into this acidity next by the ratio of one or more weight sections of acetic acid to 100 weight sections in the end of ceramic powder it remains after precipitation in addition to the slip, and mixes it thoroughly. After adding a flocculating agent, in addition to the zirconia powder of 100 weight sections each which remain after precipitating, the additive agent for film formation which consists of a dibutyl phthalate liquid plasticizer of about 3.5 weight sections and a polyvinyl-butylal powder binder of six weight sections is

shaken gently after that, and it mixes thoroughly. The acquired slip has viscosity suitable for tape flow casting. [0025]The existing flexible cohesiveness zirconia sheet is formed from this slip by casting the above-mentioned slip on the thin methyl cellulose stratum disjunctum beforehand given to the flat casting face. The above-mentioned stratum disjunctum consists of a dry methyl cellulose tunic for tape flow casting with a thickness [the 2 % of the weight solution of Dow K-75 Methocel (registered trademark) to] of about 0.0005 inch (13 micrometers). Thus, the provided tape flow casting layer provides the uncalcinated ceramic sheet which has flexibility, after removing a volatile slip vehicle component by desiccation.

[0026]After the ceramic sheet which has this flexibility is formed, tape flow casting of the acrylic polymer finishing coat for support is carried out on a ceramic sheet, and it is made to dry. Besides, a coated layer is provided from the acrylic ester solution containing 71% of ethyl acetate solvent which added 25% of poly METAKURI acid methyl, and 3.5% of dibutyl phtalate (Aldrich Chemical Company). Tape flow casting of this acrylic ester solution is carried out, and the polymer film finishing coat which has flexibility is provided by subsequently making it dry. Besides, a coated layer is well pasted up in the ceramic sheet layer which is downward, and the cohesiveness composite sheet which consists of a ceramic sheet and an acrylic ester finishing coat is provided. This cohesiveness composite sheet can be easily pulled apart from the above-mentioned cellulose stratum disjunctum, after all the layers get dry thoroughly.

[0027]Thus, in order to operate the zirconia sheet which is distorted from the provided compound ceramic sheet and has admissibility orthopedically, the metallic mold provided with the clipping of the hexagon of a large number which set the interval regularly is used. This metallic mold consists of a metal grill with a thickness of about 0.6 mm which forms a clipping of the hexagon of a large number which make the array which comprised a sequence from which the hexagon which forms a honeycomb pattern shifted, and which crowded, and the center interval between sequences is 6.5 mm. The metallic frame structure which encloses the above-mentioned clipping is provided with the isolation rib (about 0.6 mm in width, and 0.6 mm in thickness) between six square shapes each and the hexagon of six pieces of the circumference. The clipping 12 of the hexagon of a large number which drawing 2 (a) and (b) shows the metallic mold of this composition, and make the array which crowded is formed in the metallic mold 10.

[0028]Thus, in order to form the zirconia sheet which has a rib prolonged in multiple directions in the provided metallic mold, it places on a vacuum table, and this table and metallic mold are preheated at about 60 **. Next, a portion with a size of 31 cm x 27 cm of compound the uncalcinated ceramic sheet created as mentioned above is placed on the above-mentioned metallic mold, and the insulating part of a foaming polymer board is placed on a sheet and a metallic mold, and they are made to reach a uniform temperature. Next, since a vacuum table is operated for about 10 seconds, a vacuum is intercepted, and an uncalcinated ceramic sheet is removed and inspected from a metallic mold.

[0029]The sheet provided with the rib which was obtained from this remolding process and which is prolonged in multiple directions is an uncalcinated ceramic sheet provided with unevenness of the hexagon which separated the interval corresponding to the interval during a clipping of the adjoining hexagon in a metal honeycomb metallic mold, and was isolated mutually to which unevenness was given regularly. It calcinates in the 2-hour air on the fireproof mount in the electric firing furnace which operates this non-baking sheet orthopedically to a right quadrangle by a rotary type cloth cutter, and then operates at 1430 **. Next, the sheet calcinated thoroughly is picked out from a furnace and inspected.

[0030]Drawing 1 (a) and (b) is calcinated thoroughly, and the hexagon uneven pattern provided with the unevenness 22 of the hexagon of a large number attached at the time of a remolding of an above-mentioned non-baking sheet is being fixed. If created by this method, the calcinated sheet will serve as zirconia and a 3 mol % yttria constituent about 20 micrometers thick in which the center interval between the sequences of a hexagon supports the array of hexagon unevenness about 0.15 mm deep at about 4.5 mm. If a sheet surface is pushed by hand, the unusually high distortion tolerance of this sheet is clear when the stretch or "bending" easily identified by the sheet arises. It was measured that the distortion tolerance of this self-standing sheet exceeds 1%, without producing a crack.

[0031]If the remolding process adopted as processing of an uncalcinated ceramic sheet is changed, the character or grade of an uneven pattern can be changed. For example, if vacuum forming time is shortened at 1 thru/or 3, or 4 seconds, a shallower rib will be formed, and if a polyethylene sheet is placed on an uncalcinated ceramic sheet and time of vacuum suction is lengthened on the other hand (i.e., if cycle time is lengthened), deeper (high) unevenness will be formed.

[0032]However, if it is going to deal with the problem of heat distortion using the large rib of the interval which is too high or curved instead of being the shallow rib which the interval approached as mentioned above, the

distortion tolerance and the maximum disruptive strength of a ceramic sheet will be restricted. As an example with which explanation of this operation is presented, although it was comparatively large, the cross shape array which consists of the sudden rib or ridge of an inclination created temporarily the zirconia (Y2O3) sheet stable by yttria provided with the rib prolonged for the two way types which are about 40 micrometers in thickness of the feature. these ribs -- a ridge -- an interval -- about 1 cm and a ridge -- the curvature radius of the edge of about 1 mm and a ridge is mutually shifted [height] by the width of the root of about 2 mm and a ridge 90 degrees in 0.4 mm.

[0033]Although the rib prolonged for [of this sheet] two way types raises the sheet distortion tolerance of the multiple directions on a sheet surface, in a distortion lower than a practical level, a crack produces the self-standing ceramic sheet of this form. Such crack damage is produced in the crowning of a rib in many cases by the depth of a rib and the interval which were adopted, and concentration of the bending stress in the ridge of a rib.

[0034]From the above-mentioned reason, the uneven pattern provided by this invention is provided with the concavo-convex aggregate in alignment with the axis of the direction of either appropriate at least of the sheet surfaces, and permits theoretical stretch [all the directions of / within a sheet surface] of 1% or more. About the sintered ceramic sheet which makes zirconia a subject, it is desirable for the uneven pattern of a rib or others to have about 2 mm or a curvature radius of 100 times or more of the thickness of a sheet. The time the uneven pattern of a rib or others measures from the basic surface of a sheet, and has a height of about 2 mm or less is preferred.

[0035]The special advantage of this invention is being able to develop an uneven pattern suitable for the specific use about the ceramic sheet which has distortion admissibility so that it may meet the specific demand. For example, when the part as which the sheet was chosen is expected high surface smoothness in order to meet the demand which carries out processing treatment of special electric contact or electrode, it can have a flat part with the portion which the sheet equipped with the patternized unevenness.

[0036]Drawing 3 showed the sheet structure of this form, enclosed the center portion 34 with a flat rectangle, and is provided with the peripheral part 30 which has the rib or unevenness prolonged in multiple directions provided with the unevenness 32 of many hexagons. This structure suits for the use that a sheet is supported with a frame in that periphery, especially well. About the supporting structure of this form, the flat center portion of the sheet is isolated from the excessive distortion of all the directions in a sheet surface by the peripheral part provided with the unevenness which has the surrounding high distortion tolerance. Since airtight edge closure as which larger sheet modification is required is enabled neutralizing the low danger of sheet breakage, the edge part which has distortion admissibility makes edge support easy.

[0037]If a destructive operation of the heat stress on the component parts of a fuel cell and the fuel cell especially exposed to a frequent thermal excursion is taken into consideration, the importance of having the distortion admissibility of multiple directions in the ceramic sheet which meant the use as a fuel cell electrolyte can be recognized more highly. The fuel cell structure which should be observed is provided with the zirconia electrolyte sheet stable by the yttria which functions as a container for the fuel or the oxidant which should be supplied to a sheet separator or a sheet and which was comparatively attached to the enclosure frame of large mass. The frame to which it will come has much larger calorific capacity than the electrolyte sheet which supported the electrode layer.

[0038]In a certain structure, an electrolyte/electrode sheet is attached to these frames so that stress may not be substantially received at fuel cell operating temperature. If this fuel cell is come by off when fuel cell operating temperature is specified as 800 **, an electrolyte/electrode sheet will be cooled by ambient air temperature more quickly than a frame. It can measure that distortion which may be actually generated in the electrolyte/electrode sheet attached to the frame in the point of the maximum sheet / frame temperature gradient at the time of a cooling process from the coefficient of thermal expansion ($110 \times 10^{-7} / **$) of common knowledge of the zirconia stable by yttria reaches also to 0.9%. The electrolyte sheet which has the distortion admissibility of this invention can neutralize this distortion easily.

[0039]There is no straight ridge or straight line, therefore the rib of others by this invention which has high distortion tolerance, or a concavo-convex structure is shown to drawing 5 (a) - drawing 5 (g) by the diagram. In each of these figures, a line shows the selected unevenness and the straight line crossed over the whole uneven pattern is not seen at all.

[0040]A continuous process can perform easily the pattern stamp to the uncalcinated ceramic sheet provided with either of the uneven patterns of these versatility, And when many in the sheet formation process between the time of an uncalcinated ceramic sheet being fabricated first and the time of calcination of the dried non-

baking sheet being ready differ, the pattern stamp of an uncalcinated ceramic sheet can be attained. Either of various uneven patterns provided with desired shape and repetitiousness can be used combining sheet shape other than strict plane shape which is tubular and includes dome state, and tubular and the multiaxial distortion admissibility in non-plane surface-like fuel cell structure can also be increased.

[0041]In order to give unequal distortion admissibility and rigidity to a sheet about a certain kind of use, an unequal rib pattern is useful. Depending on mechanical environment, it may be needed the special thing [thermal and] for which a ceramic sheet is used and whose distortion tolerance of one way is higher than other directions. An example of such environment is a case of the fuel cell structure where the heat gradient which originated in the flow of the irregular gas which crosses an electrolyte, and met one axis is a steep slope from the heat gradient which met in other directions. It may be made to compensate the unequal temperature distribution in a cell using an uneven pattern which is different when parts differ in the sheet of one sheet. If ** which makes a change of many of these about the product, the material, process, and device which the person skilled in the art mentioned above, and others is within the limits of a claim, it is possible.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]As for drawing 1 (a), drawing 1 (b) is a top view of the electrolyte sheet by this invention which equipped the whole surface with unevenness of the hexagon, and the sectional view which met the 1b-1b line of drawing 1 (a).

[Drawing 2]As for drawing 2 (a), drawing 2 (b) is a top view of the metallic mold used for manufacture of the electrolyte sheet shown in drawing 1, and the sectional view which met the 2b-2b line of drawing 2 (a).

[Drawing 3]The top view and sectional view of an electrolyte sheet by this invention which equipped the edge part with the uneven pattern

[Drawing 4]Drawing 4 (a) - (c) is a diagram showing the example of the multiple-directions rib pattern besides the range of this invention.

[Drawing 5]Drawing 5 (a) - (g) is a diagram showing the example of the multiple-directions rib pattern which gives effective high distortion tolerance in the flexible ceramic sheet provided by this invention.

[Description of Notations]

10 Metallic mold

12 A clipping of a hexagon

20 Ceramic sheet

22 Unevenness of a hexagon

30 The edge part provided with unevenness

32 Unevenness of a hexagon

34 A flat center section

[Translation done.]

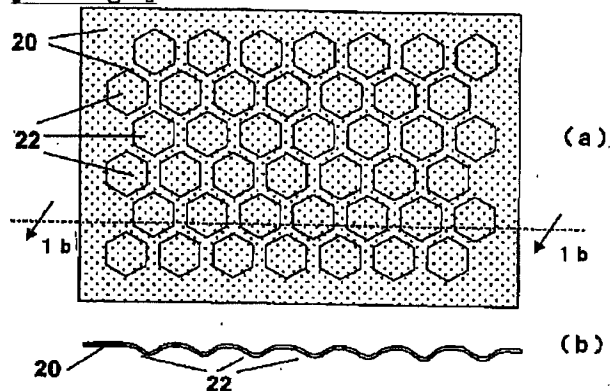
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

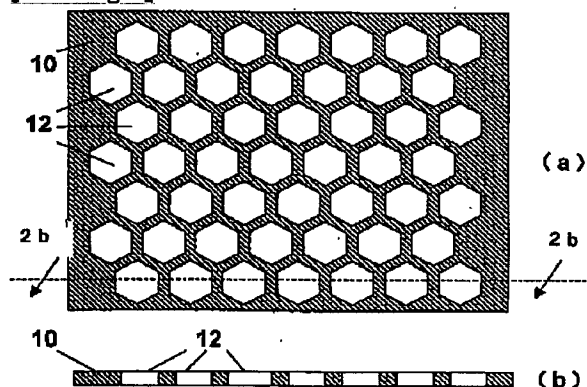
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

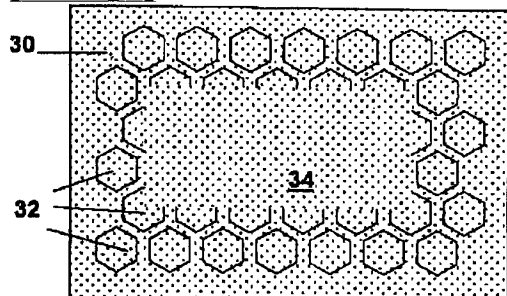
[Drawing 1]



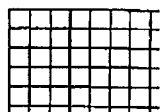
[Drawing 2]



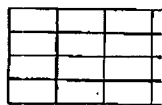
[Drawing 3]



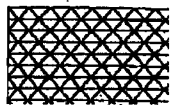
[Drawing 4]



(a)

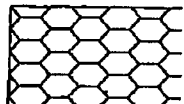


(b)



(c)

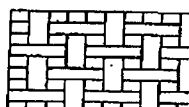
[Drawing 5]



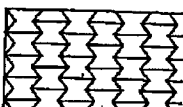
(a)



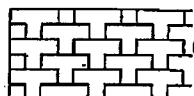
(e)



(b)



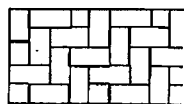
(f)



(c)



(g)



(d)

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-229935

(P2001-229935A)

(43) 公開日 平成13年8月24日 (2001. 8. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	K E
B 2 8 B 1/30 3/02 11/10	1 0 1	B 2 8 B 1/30 3/02 11/10	1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-398700(P2000-398700)
(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000. 12. 27)
(31) 優先権主張番号 1 7 3 1 3 3
(32) 優先日 平成11年12月27日 (1999. 12. 27)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 397068274
コーニング インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831
コーニング リヴァーフロント プラザ
1
(72) 発明者 ジョン デイヴィッド ヘルフィンスタイン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14814
ビッグ フラッツ バイン ストリート
12
(74) 代理人 100073184
弁理士 柳田 征史 (外 1 名)

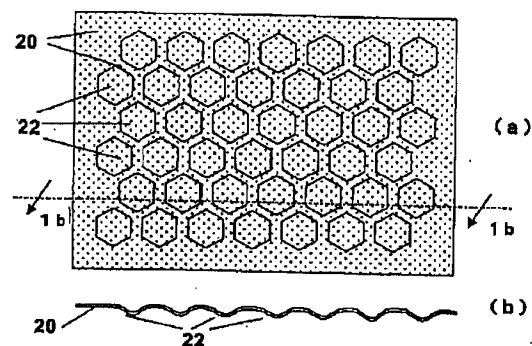
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物電解質型燃料電池モジュールおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シート面のいかなる方向についても0.5%以上の歪み許容度を有する表面凹凸パターンを備えた燃料電池用電解質シートを提供する。

【解決手段】 セラミック粉末と熱可塑性有機バインダを含む未焼成の可撓性セラミックシートを形成し、この未焼成セラミックシートの少なくとも一部分を加熱し、バインダを軟化させて熱で軟化したシートを提供し、この軟化したシートを再成形して、このシートの少なくとも一部分上に多方向表面ひだを形成するシート凹凸アレを有するひだ付きシートを提供し、このひだ付きシートを焼成して、バインダを除去し、かつセラミック粉末を焼結させて、多方向表面ひだを備えた可撓性セラミックシートを得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート表面がシート面のいかなる方向についても0.5%以上の歪み許容度を有する凹凸パターンを備えていることを特徴とする可撓性セラミックシート。

【請求項2】 前記シート面のすべての方向について少なくとも1%の歪み許容度を有することを特徴とする請求項1記載の可撓性セラミックシート。

【請求項3】 少なくとも一表面部分に凹凸アレイを備えた可撓性セラミックシートにおいて、

(a) 前記凹凸が、前記表面部分からすべての直線的敵または真っ直ぐな線を取り去るような位置を占め、かつ
(b) 前記アレイが、前記表面部分に対し少なくとも約1%の理論的歪み許容度を与えるのに十分な充填密度を有することを特徴とする前記可撓性セラミックシート。

【請求項4】 前記表面凹凸が、前記シートの表面に2mm以上の曲率半径を与えることを特徴とする請求項3記載の可撓性セラミックシート。

【請求項5】 前記表面凹凸が、2mm以下の高さを有することを特徴とする請求項3記載の可撓性セラミックシート。

【請求項6】 前記表面凹凸が、六角形または円形またはペンローズ・タイルの形状を有することを特徴とする請求項5記載の可撓性セラミックシート。

【請求項7】 主成分がジルコニアからなる組成を有することを特徴とする請求項1記載の可撓性セラミックシート。

【請求項8】 歪み許容性を有する可撓性セラミックシートの製造方法において、

セラミック粉末と熱可塑性有機バインダとを含む未焼成の可撓性セラミックシートを形成し、

該未焼成セラミックシートの少なくとも一部分を加熱し、前記バインダを軟化させて熱で軟化したシートを提供し、

該軟化したシートを再成形して、該シートの少なくとも一部分上に多方向表面ひだを形成する凹凸アレイを有するひだ付きシートを提供し、

該ひだ付きシートを焼成して、前記バインダを除去し、かつ前記セラミック粉末を焼結させて、多方向表面ひだを備えた可撓性セラミックシートを得る、各工程を含むことを特徴とする前記方法。

【請求項9】 (a) シート面のいかなる方向についても0.5%以上の歪み許容度を有する表面凹凸パターンを備えた可撓性セラミック電解質シートと、

(b) 該電解質シートの一の面に配置されたカソード層と、

(c) 前記電解質シートの他方の面に配置されたアノード層と、を備えていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学の分野に関し、特に、固体電解質としての可撓性セラミックシート、および燃料電池のような装置のための電解質／電極アセンブリに関するものである。

【0002】

【従来の技術】米国特許第5,089,455号には、種々の組成を有する強靱で薄い可撓性セラミックシートおよびテープならびにそれらの作成方法が開示されている。また、米国特許第5,273,837号に教示されているように、これらシートは、一部には、セラミックシートの可撓性と高い強靱性を有するために、熱衝撃破壊に対して優れた抗性を示すことから、燃料電池のための固体電解質およびその他の部品を構成するのに用いることができる。さらに、米国特許第5,519,191号には、電気加熱素子としての薄い導電性金属層を含む液体加熱用の波板構造に薄いセラミックシートを組み込むことが記載されている。

【0003】燃料電池の通常の動作中に発生する熱応力を低減する湾曲した電極および電解質の構成が、PCT特許出願公開第WO99/44254号に開示されている。ひだ付きの平面電極／電解質を用いてこのような熱応力を制御することは、Tomida他による「熱応力を緩和するための固体電解質薄フィルム」に提案されている（固体酸化燃料電池に関する第3回国際シンポジウムの議事録第93-4巻、74～81頁、電気化学協会、1993年）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】陽極層および陰極層を支持する実質的に平面状の電解質シートは、積層型燃料電池構造として特徴付けられる組成を含む種々の燃料電池構造に用いるために提案されてきた。このような積層構造の一つにおいては、各平面電極／電解質サブユニットが接合され、かつ集合フレーム構造によってエッジを支持され、これら多数のフレームとサブユニットとが積層され、かつ電気的に並列または直列に接続されて、特定の用途で要求される燃料電池の電流出力または電圧出力を提供する。

【0005】このようなマニホールドの形成された燃料電池構造においては、電解質／電極シートのマニホールド支持構造に対する完全な熱膨脹マッチングが採られているとしても、熱サイクル応力を避けることはできない。その理由は、マニホールド構造は一般にシートよりも高い熱容量を有し、温度の上昇・下降が電解質／電極シートよりもずっと遅いために、電解質／電極シートは、ある程度の熱膨脹マッチングが採られているにも拘らず、同時に多方向に厳しい応力を受けるからである。

【0006】残念ながら、薄いセラミックの燃料電池電解質のための材料および構造は、通常の動作で不可避の温度サイクルが持続される間、積層またはその他の構造

において燃料電池の信頼性のある動作を保証するのに必要なレベルの耐熱性を備えていない。特に、従来の電解質は、燃料電池における長期間の信頼性ある動作を保証するのに必要な、大きな圧力が加わったときに損傷しないために必要な多方向の高い歪み許容度および抗性を備えてはいない。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、高い歪み許容度を備えたセラミック電解質層を提供することに関するもので、上記電解質は二次元的表面凹凸パターンを備えた強靱な薄いセラミックシートで形成される。例えば、シート面のいかなる方向についても0.5%以上の歪み許容度を有し、シート面のいかなる方向についても少なくとも1%の歪み許容度を有することがより好ましい表面凹凸パターンを備えた可撓性セラミックシートは下記の方法によって容易に作成可能である。

【0008】有用な凹凸パターンは、シートの強度を低下させる応力集中を招くことなく、極めて高い多軸歪み許容度を上記シートに与える。凹凸パターンの適切な例は、多方向にわたっては波形、円形、多角形、またはその他の断面を有する凸部または凹部を備え、かつシャープなシート湾曲部を備えておらず、かつシートの平面形状を変えることのないその他の連続的または重なった凹部または凸部である。一軸の歪み許容度のみを有する単一方向にわたるような一次元パターンは役に立たない。

【0009】好ましい凹凸パターンは、面内の大きな歪みを許容するのみでなく、シートの面に垂直な方向の大きな弾性変形をも許容する。この好ましいパターンは、電解質の割れおよび発生有効電流の損失を伴うことなく、組み合わされた他の燃料電池部品から受ける大きな温度勾配および大きな熱膨張差にも耐える。

【0010】さらに本発明は、電解質および電解質/電極の製造のための、薄い、歪み許容性を有するセラミックシートの作成方法を含む。この方法を概説すると、適当な一時的な支持体上に薄い凝集性を有する未焼成シート層を形成し、このシートに未焼成状態でパターン化された凹凸を形成し、次いでこの凹凸パターンが刻印されたシートを焼成することによって固結させて、バインダおよび上記一時的な支持体を除去する各工程を含む。未焼成シートに所望の凹凸パターンを刻印するのに用いることができる方法は、真空成形、プレス成形、ロールプレス成形、しば付け、またはその他の通常の表面成形法を含む。

【0011】このようにして作成された、歪み許容性を有する電解質シートは、構造の異なる種々の燃料電池に採用することができるが、特に平面積層型燃料電池構造において価値がある。その理由は、本発明による歪み許容性を有する電解質シートが、特にエッジ支持型電解質構造において、温度サイクル条件下の機械的損傷に対して、従来のひだ付き電解質シートまたはその他の電解質

シートよりもずっと高い抗性を示すからである。

【0012】

【発明の実施の形態】すべての固体酸化燃料電池においては、内部接続部と電極との間の良好な電氣的接触を維持することが良い性能を得るために必要である。積層平面型燃料電池において、特に比較的稠密な電解質/電極/集集体構造を有する平面型燃料電池においては、構造を歪ませずじれさせる示差熱応力の原因となる装置内部のガス流動方向に沿った温度勾配が発生する結果として、接触の問題が生じることが多い。

【0013】可撓性を有する電解質/電極シートをフレームに支持された構造で用いることの一つの利点は、シートのエッジを形成してエッジ封止部を改良し、かつ接触問題による損失を低減する能力を有することである。都合が良いことには、大きな効果的な多方向歪み許容度を備えた電解質/電極シートが用いられる場合、機械的損傷および/またはエッジ封止部における電氣的接触の損失を生じる危険性が低減されるのみでなく、シート平面に垂直な方向のシートの弾性が改良され、構造体の撓みによるシートの破断および/または電氣的接触損失の生じる可能性を著しく低減する。

【0014】シートに高い効果的な多方向歪み許容度を付与するのに用いられる特定のシート凹凸または多方向にわたる延びるパターンは、燃料電池素子が動作しようとする環境における特定の要求に応じて選択される。多くのパターンのうちで多方向に対して最も大きいかつ最も一様な有効歪み許容度を示すパターンは、六角形およびベンローズ・タイル（いわば反復構造）、T字形、綾織模様、蝶ネクタイ形、波形四角形、杉綾模様、および四角形と八角形の組合せ等である。

【0015】所望の多方向歪み許容度を構築するのに役に立たないパターンは、真っ直ぐなひだの畝または、完全に平らなシート部分からなる真っ直ぐな路または領域が、中断しない線を形成してシートの一方のエッジから他方のエッジへ延びているパターンである。シート表面における中断していない畝または真っ直ぐな線は、歪み許容度の極めて低い軸をシート面に画成し、使用中に上記軸に沿って大きな応力が発生して、ついにはシートまたは接触部が破壊される危険性が增大する。この形式のパターンは、もし真っ直ぐの畝または線が形成されるのを防止するために適当にずれていなければ、平行なひだのパターン、および三角形、正方形および長方形が繰り返された多くの規則的な凹凸パターンを含む。

【0016】図4(a)～図4(c)は、本発明による歪み許容度を有する電解質シートを提供するには役に立たない多方向にわたる延びるパターンを示す。これらの図における線は、これら線によって囲まれた形状を有するシートの凹部または凸部の境界を表す。これらの分割構造のすべての特徴は、真っ直ぐな線がシートの全幅または全長に亘って延びていることである。したがっ

て、ここに示されているひだのパターンは、多方向には延びる性質を有してはいても、シートに対してこれら線に平行な方向の歪み許容度を高める作用をするものではない。

【0017】一方、図5(a)～図5(g)は、シート面のいかなる方向に対しても歪み許容度を高めるひだが多方向に延びるパターンを示す。これら線図によって表される凹凸パターンの特徴は、シートの全長または全幅に亘って延びる直線的な線が全く無いことである。円形または円形に近い電解質シートに関しては同心円のひだ10が適しているが、長方形および正方形のシートには役に立たない。正方形または長方形のシートの一方のエッジから反対側のエッジまで延びる直線状の畝を有する放射状のひだも役に立たない。同心円のひだであっても、正方形または長方形のシートの一方のエッジから近傍のエッジまで延びる湾曲した畝の線を有するものであればよい。勿論、もし直線的な畝が無ければ、完全に非周期的パターンを用いることもできる。

【0018】選択された凹凸のパターンの高さを増大させると、理論的にはシートで得られる有効歪み許容度を高めることができるが、凹凸が深くなってシート面が過度にまたは急激に変化することは、下記の多くの理由で避けなければならない。第1に、浅いひだの方が、スクリーン印刷のような従来の電極形成法になじみ、さらに、電極/電解質の形状の平坦性を保ち、電気接点および集電器のような組み合わせられる燃料電池要素の構成を単純化する。第2に、より深い凹凸は、シートが伸びるときに応力集中部として作用する急激なシート湾曲部を生じさせる。したがって、深い凹凸による理論的な応力の増大は、高い応力を受けたときにシートに発生するシート破壊応力の減少によって相殺される以上のものとなる。

【0019】薄いセラミックシートに選択された凹凸パターンを刻印するのは、多くの異なる方法によって達成することができる。例えば、十分に薄いセラミックシート材料は、それらの熔融温度よりも低い高温における塑性変形によって再成形することができる。

【0020】しかしながら、より効果的で経済的なシートのパターン形成は、完全なセラミックフィルムに焼成するのに先立って、未焼成の生のシートを室温またはそれに近い温度で再成形する本発明の方法によって達成することができる。粉末セラミックのテープ流延のために有用なバインダ配合物は、有用な凹凸パターンの多くの室温での容易な刻印を可能にする十分な塑性と伸びとを提供することが知られている。これに代わり、テープ流延粉末の分散または懸濁によって薄い熱可塑性ベースフィルムとともに形成された未焼成セラミックシートは、プラスチックの表面にパターンを形成するのに有用な種々の型押し成形法または真空成形法のいずれかによって処理することができ、ベースフィルムは、再成形工程を

通じて未焼成セラミックシートのための必要な付加的な支持体を提供する。

【0021】下記に説明する具体例は、採用可能な低温再成形法の一例を記載したものである。

【0022】具体例：歪み許容性を有するセラミックシートの製造

ジルコニア粉末から、ポリマーで結合された未焼成のセラミック粉末シートを下記のように作成する。まずイットリアで安定化したジルコニア粉末（日本、トーソー社製のTZ-3Y粉末）をエタノール、ブタノール、プロピレングリコールおよび水の混合物と混合することによってセラミックスリップを調製する。100gの不純物のないジルコニア粉末を、36.4gのエタノールと、8.8gの1-ブタノールと、2gのプロピレングリコールと、2.5gの蒸留水と、1gの液体分散剤（Witco Chemical Company製のEmphos PS-21A分散剤）との予め調製した混合液に加える。得られた分散液を混練ボトルに移し、ジルコニアボールを混練媒体として72時間振動ミルにかける。

【0023】粗いジルコニア粒子を懸濁液から取り除いて最終的なセラミックスリップ内の粒径分布範囲を狭め、混練された懸濁液を二重沈澱工程を通じて処理する。この処理では、まず72時間沈澱させ、次にデカンテーションによって沈澱物から液体を分離する。次に得られたスリップをさらに24時間沈澱させて液体を沈澱物から分離する。

【0024】このようにして提供されたスリップを、50重量%の水酢酸と50重量%のイソプロピルアルコールとからなるアルコール・酢酸混合液を加えて凝集させる。この混合液は、沈澱後残留しているセラミック粉末100重量部に対して酢酸1重量部以上の比率でスリップに加え、次にこの酸性にされたスリップを振盪して完全に混合する。凝集剤を加えた後、約3.5重量部のフタル酸ジブチル液可塑剤と6重量部のポリビニルブチラール粉末バインダとからなるフィルム形成用添加剤を沈澱後残留している各100重量部のジルコニア粉末に加え、その後優しく振盪して完全に混合する。得られたスリップはテープ流延に適した粘性を有する。

【0025】可撓性のある凝集性ジルコニアシートは、平坦な流延面に予め施された薄いメチルセルロース剥離層上に上記スリップを流延することによって、このスリップから形成される。上記剥離層は、Dow K-75

Methocel（登録商標）の2重量%水溶液から厚さ約0.0005インチ（13μm）の乾いたテープ流延用メチルセルロース被膜からなる。このようにして提供されたテープ流延層は、乾燥によって揮発性スリップビヒクル成分を除去した後、可撓性を有する未焼成セラミックシートを提供する。

【0026】この可撓性を有するセラミックシートが形成された後、支持用のアクリルポリマー上塗層をセラミ

ックシート上にテープ流延し、かつ乾燥させる。この上塗層は、2.5%のポリメタクリ酸メチルと3.5%のフタル酸ジブチル (Aldrich Chemical Company) とを添加した7.1%の酢酸エチル溶剤を含むアクリル酸エステル溶液から提供される。このアクリル酸エステル溶液をテープ流延し、次いで乾燥させることにより可撓性を有するポリマーフィルム上塗層が提供される。この上塗層は下にあるセラミックシート層に良く接着し、セラミックシートとアクリル酸エステル上塗層とからなる凝集性複合シートが提供される。この凝集性複合シートは、すべての層が完全に乾いた後に、上記セルロース剥離層から容易に引き離すことができる。

【0027】このようにして提供された複合セラミックシートから歪み許容性を有するジルコニアシートを整形するために、規則的に間隔をおいた多数の六角形の切抜きを備えた金型が用いられる。この金型は、ハニカムパターンを形成する六角形のずれた列から構成された密集したアレイをなす多数の六角形の切抜きを形成する厚さ約0.6mmの金属製格子からなり、列間の中心間隔は6.5mmである。上記切抜きを取り囲む金属フレーム構造は、各六角形とその周囲の6個の六角形との間に、幅約0.6mm、厚さ0.6mmの隔離リブを備えている。図2(a)、(b)はこの構成の金型を示し、密集したアレイをなす多数の六角形の切抜き12が金型10内に形成されている。

【0028】このようにして提供された金型を、多方向に延びるひだを有するジルコニアシートを形成するために真空テーブル上に置き、かつこのテーブルおよび金型を約60℃に予熱する。次に上述のように作成された複合未焼成セラミックシートの31cm×27cmのサイズの部分を上記金型上に置き、かつ発泡ポリマー板の絶縁部をシートと金型の上に置き、それらを一樣の温度に到達させる。次に真空テーブルを約10秒間作動させてから真空を遮断し、未焼成セラミックシートを金型から取り外して検査する。

【0029】この再成形工程から得られた、多方向に延びるひだを備えたシートは、金属製ハニカム金型内の隣接する六角形の切抜き間の間隔に対応する間隔を隔てて互いに隔離された六角形の凹凸を備えた規則的に凹凸の付された未焼成セラミックシートである。この未焼成シートを回転型布地カッターで正しい四角形に整形し、次に1430℃で動作する電気焼成炉内の耐火性取付け台上で2時間空気中で焼成する。次に完全に焼成されたシートを炉から取り出して検査する。

【0030】図1(a)、(b)は、完全に焼成されて、上述の未焼成シートの再成形時に付された多数の六角形の凹凸22を備えた六角形凹凸パターンが固定されている。この方法によって作成されると、焼成されたシートは、六角形の列間の中心間隔が約4.5mmで深さ約0.15mmの六角形凹凸のアレイを支持する厚さ約

20μmのジルコニア・3モル%イットリア組成物となる。このシートの異常に高い歪み許容度は、シート面を手で押すとシートに容易に識別される延びまたは「積み」が生じることによって明らかである。この自立性シートの歪み許容度は、ひび割れを生じることなしに1%を超えることが測定された。

【0031】未焼成セラミックシートの処理に採用される再成形工程を変更すると、凹凸パターンの性質または程度を変更することができる。例えば、真空成形時間を例えば1乃至3または4秒に短縮すると、より浅いひだ形成され、一方、未焼成セラミックシートの上にポリエチレンシートを置いて真空引きの時間を長くすると、すなわち成形時間を長くすると、より深い(高い)凹凸が形成される。

【0032】しかしながら、前述したように、浅い、間隔が接近したひだの代わりに、過度に高いまたは湾曲した間隔の広いひだを用いて熱歪みの問題を処理しようとすると、セラミックシートの歪み許容度および最大破壊強度が制限される。この作用の説明に供する具体例として、比較的大きいが傾斜の急なひだまたは畝からなる十字形アレイが特徴の厚さ約40μmの二方向に延びるひだを備えた、イットリアで安定化されたジルコニア(YTZ)シートを仮に作成した。これらのひだは、畝間隔が約1cm、畝高さが約2mm、畝の根元の幅が約1mm、畝のエッジの曲率半径が0.4mmにおいて互いに90度ずれている。

【0033】このシートの二方向に延びるひだは、シート面上の多方向のシート歪み許容度を高めるが、この形式の自立性セラミックシートは、実用的なレベルよりも低い歪みにおいてクラックが生じる。このようなクラック損傷は、採用されたひだの深さおよび間隔と、ひだの畝における曲げ応力の集中とによって、ひだの頂部に生じることが多い。

【0034】上述の理由から、本発明により提供される凹凸パターンは、シート面の少なくとも妥当なずれかの方向の軸に沿った凹凸の集合体を備えて、シート面内のすべての方向の1%以上の理論的な延びを許容している。ジルコニアを主体とする焼結されたセラミックシートについては、ひだまたはその他の凹凸パターンが、約2mmまたはシートの厚さの100倍以上の曲率半径を有していることが望ましい。さらに、ひだまたはその他の凹凸パターンが、シートの基面から測って約2mm以下の高さを有するところが好ましい。

【0035】本発明の特別の利点は、特定の要求に応えるべく、歪み許容性を有するセラミックシートに関する特定の用途に適した凹凸パターンを開発可能なことである。例えば、特別の電気接点または電極を加工処理する要求に応えるべく、シートを選択された一部分に高い平坦性が望まれる場合に、シートが、パターン化された凹凸を備えた部分とともに平坦部分を備えることができ

る。

【0036】図3はこの形式のシート構造を示し、長方形の平坦な中央部分34を取り囲んで、多数の六角形の凹凸32を備えた多方向に延びるひだまたは凹凸を有する周辺部分30を備えている。この構造は、シートがその周縁をフレームで支持されるような用途に特に良く適合する。この形式の支持構造に関しては、シートの平坦な中央部分が、周囲の高い歪み許容度を有する凹凸を備えた周辺部分によって、シート面におけるすべての方向の甚だしい歪みから隔離されている。さらに、シート破

損の低い危険性を中和しつつより大きいシート変形が要求される気密エッジ封止を可能にするので、歪み許容性を有する周縁部分はエッジ支持を容易にする。
【0037】燃料電池、特に頻繁な熱サイクルにさらされる燃料電池の構成部品上の熱応力の破壊作用を考慮すると、燃料電池電解質としての使用を意図したセラミックシートにおいて多方向の歪み許容性を有することの重要性をより高く認識することができる。注目すべき燃料電池構造は、シートセパレータまたはシートに供給されるべき燃料またはオキシダントのための容器として機能する比較的大質量の囲みフレームに取り付けられた、イ

ットリアで安定化されたジルコニア電解質シートを備えたものである。このようなフレームは、電極層を支持した電解質シートよりもずっと大きい熱容量を有する。
【0038】ある構造においては、電解質／電極シートは、燃料電池動作温度において実質的に応力を受けないようにこれらフレームに取り付けられる。もし燃料電池動作温度が800℃と規定されている場合、この燃料電池がオフになると、電解質／電極シートはフレームよりも急速に周囲温度に冷やされる。現実、イットリアで安定化されたジルコニアの周知の熱膨張係数(110×10⁻⁷/℃)から、冷却工程時の最大シート／フレーム温度差の点においてフレームに取り付けられた電解質／電極シートに発生し得る歪みは0.9%にも達することが測定できる。この歪みは、本発明の歪み許容性を有する電解質シートによって容易に中和することができる。

【0039】一直線の畝または真っ直ぐな線の無い、したがって高い歪み許容度を有する本発明によるその他のひだまたは凹凸の構造が、図5(a)～図5(g)に線図で示されている。これらの図のそれぞれにおいて、線は選択された凹凸を示し、凹凸パターンの全体に渡って横切る直線はまったく見られない。

【0040】これら種々の凹凸パターンのいずれかを備えた未焼成セラミックシートに対するパターン刻印は連続的な工程によって容易に行なうことができ、かつ未焼

成セラミックシートが先ず成形された時点から、乾燥された未焼成シートの焼成の準備ができた時点までの間におけるシート形成工程における多くの異なる時点において、未焼成セラミックシートのパターン刻印を達成することができる。さらに、所望の形状および反復性を備えた種々の凹凸パターンのいずれかを、管状またはドーム状を含む、厳密な平面形状以外のシート形状と組み合わせる用いて、管状または非平面状燃料電池構造における多軸歪み許容性を増大させることもできる。

【0041】ある種の用途に関しては、シートに対して不均等な歪み許容性および剛性を与えるために不均等なひだパターンが有用である。セラミックシートが使用される特別な熱的および機械的環境によっては、一方向の歪み許容度が他の方向よりも高いことが必要になるかも知れない。このような環境の一例は、電解質を横切る不規則なガスの流れに起因して、一つの軸に沿った熱勾配が他の方向に沿った熱勾配よりも急勾配である燃料電池構造の場合である。一枚のシートにおいて部位が異なると異なる凹凸パターンを用いて、電池内の不均等な温度分布を補償するようにしてもよい。当業者が上述した製品、材料、工程および装置に関するこれらおよびその他の多くの変更を行なうことは、特許請求の範囲の範囲内であれば可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)は六角形の凹凸を全面に備えた本発明による電解質シートの平面図、図1(b)は図1

(a)の1b-1b線に沿った断面図

【図2】図2(a)は図1に示された電解質シートの製作に用いられる金型の平面図、図2(b)は図2(a)の2b-2b線に沿った断面図

【図3】凹凸パターンを周縁部に備えた本発明による電解質シートの平面図および断面図

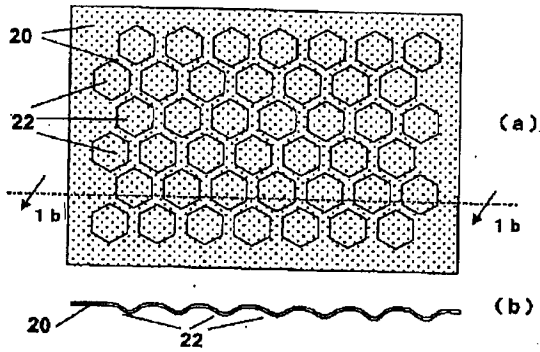
【図4】図4(a)～(c)は、本発明の範囲外の多方向ひだパターンの例を示す線図

【図5】図5(a)～(g)は、本発明によって提供された可撓性セラミックシートに高い効果的な歪み許容度を与える多方向ひだパターンの例を示す線図

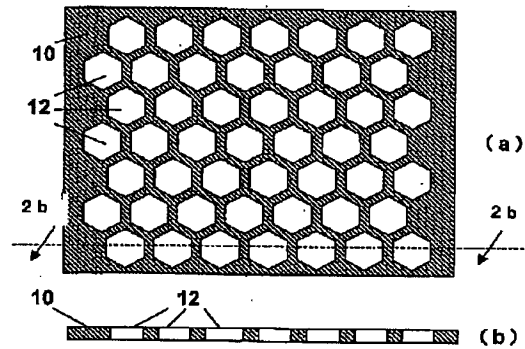
【符号の説明】

- 10 金型
- 12 六角形の切抜き
- 20 セラミックシート
- 22 六角形の凹凸
- 30 凹凸を備えた周縁部分
- 32 六角形の凹凸
- 34 平坦な中央部

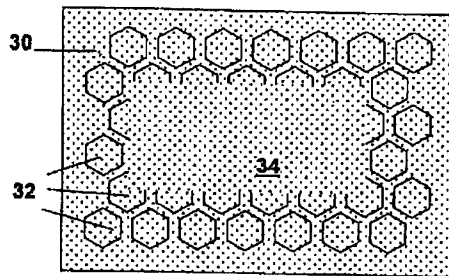
【図1】



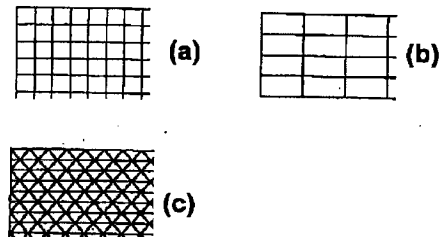
【図2】



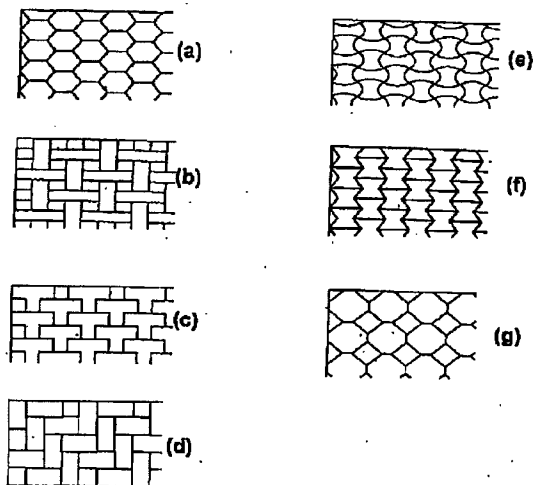
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 4 B 35/48		C 0 4 B 35/48	B
H 0 1 M 8/12		H 0 1 M 8/12	

(72)発明者	トーマス デイル ケッチャム	(72)発明者	エリック ジョセフ マーハー
	アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14814		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830
	ビッグ フラッツ ヴァリー ロード		コーニング ウェスト シックス ス
	27		トリート 188 アpartment 3
		(72)発明者	デル ジョセフ セイント ジュリアン
			アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14891
			ワトキンス グレン タウンセンド ロ
			ード 3340